

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A61K 7/00, 7/13 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/33795 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09243 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. November 1999 (29.11.99) (30) Prioritätsdaten: 98811212.4 8. Dezember 1998 (08.12.98) EP (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUGNON, Philippe [CH/CH]; Impasse des Rosiers 4, CH-1724 Essert (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. | |
| (54) Title: COSMETIC PREPARATIONS CONTAINING ORGANIC PIGMENTS FROM THE CLASS OF PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLES (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE PRÄPARATE, ENTHALTEND ORGANISCHE PIGMENTE AUS DER KLASSE PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLE (57) Abstract The invention relates to cosmetic preparations or formulations for applying to the lips or skin as make-up and for colouring hair or nails, containing organic pigments from the class of pyrrolo-[3,4-c]-pyrroles. (57) Zusammenfassung Es werden kosmetische Präparate oder Zubereitungen zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel, enthaltend organische Pigmente aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, beschrieben. | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshon | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauritanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

KOSMETISCHE PRÄPARATE ENTHALTEND ORGANISCHE PIGMENTE AUS DER KLASSE PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kosmetische Präparate oder Zubereitungen zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel, enthaltend organische Pigmente mit hervorragenden Echtheiten. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

Es sind bereits zahlreiche kosmetische Präparate, wie Lippenstifte und Nagellacke mit Pigmenten im Handel erhältlich. Bei diesen Pigmenten handelt es sich in vielen Fällen um Calcium-, Barium-, Zirkonium- oder Aluminiumsalze von sauren Farbstoffen. In EP-A-0408498 sind organische Effektpigmente, die in Form von Plättchen genau definierter Grösse vorliegen, und ihre Verwendung u. a. in kosmetischen Präparaten beschrieben.

Trotzdem besteht noch ein Bedürfnis nach weiteren Präparaten mit veränderten Farbnuancen, die zudem noch neben guter Verträglichkeit in möglichst vielen Bereichen hervorragende Echtheiten aufweisen sollen.

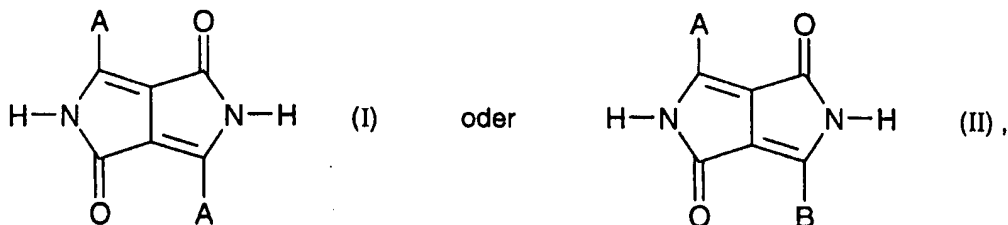
Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Präparate diese Bedingungen erfüllen.

Dank der erfindungsgemäss verwendeten Pigmente in den neuen Präparaten ist es möglich, bisher schlecht oder gar nicht erreichbare Farbtöne zu erzielen. Ausserdem erfolgt keine Veränderung der Farbe der Präparate im Laufe der Zeit und diese Farbe ist nahezu identisch mit den mit den neuen Präparaten erzielbaren Färbungen der Haut und der Nägel. Dadurch ist es sehr leicht möglich, genau den gewünschten Farbton zu erreichen. Vor allem zeichnen sich die neuen Präparate dadurch aus, dass sie kein "Ausbluten" der Pigmente in die Haut und die Nägel zeigen, d. h., dass man mit ihnen scharfe Konturen auf der Haut erhält und dass die Nägel selbst nicht angefärbt werden.

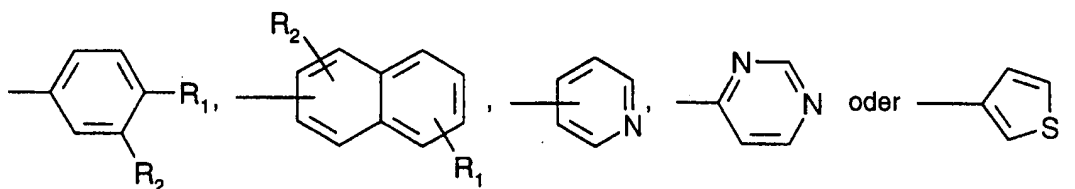
Gegenstand der Erfindung sind somit kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,

- a) 0,0001 - 20 % eines roten Pigmentes aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, das nicht in Form der in EP-A-0 408 498 beschriebenen Plättchen vorliegt, und
- b) 80 - 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.

Als rote Pigmente kommen vorzugsweise solche der Formel (I) oder (II)

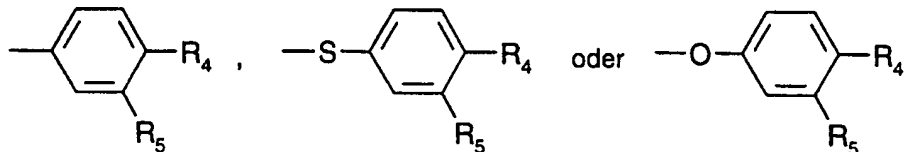


in Frage, worin A und B unabhängig voneinander je eine Gruppe der Formel



bedeuten, wobei

R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_5 alkyl, $-O-C_1$ - C_5 alkyl, $-S-C_1$ - C_5 alkyl, $-N(R_3)-C_1$ - C_5 alkyl, $-CF_3$, $-CN$ oder eine Gruppe der Formel

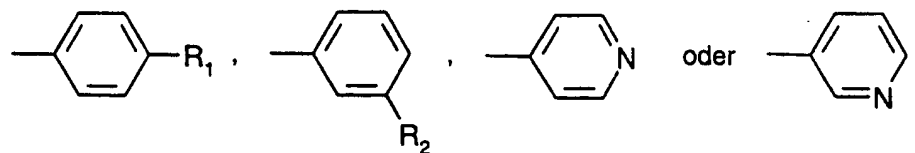


R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_5 alkyl und R_4 und R_5 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_5 alkyl, $-O-C_1$ - C_5 alkyl, $-S-C_1$ - C_5 alkyl oder $-CN$ bedeuten.

Die C_1 - C_5 alkyl-Gruppen können linear oder verzweigt sein. Es handelt sich z. B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder 2,2-Dimethylpropyl.

Halogen bedeutet vor allem Brom oder insbesondere Chlor.

Bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel (I) sind solche, bei denen die beiden Substituenten A identisch sind und eine Gruppe der Formel



bedeuten, worin R₁ Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyan, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl und R₂ Wasserstoff, Chlor, Methyl, oder Cyan bedeuten.

Bevorzugt unter diesen sind 3,6-Diphenyl-, 3,6-Di(4-chlor-phenyl)-, 3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)-, 3,6-Di(3-cyan-phenyl)-, 3,6-Di(4-cyan-phenyl)-, 3,6-Di(biphenyl-1-yl)-, 3,6-Di(4-methyl-phenyl)- und 3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, vor allem 3,6-Di(4-chloro-phenyl)- oder 3,6-Di(biphenyl-1-yl)- 1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol.

Die in den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen enthaltenen Pigmente sind bekannt, z. B. aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 094 911, oder lassen sich auf an sich bekannte Art und Weise darstellen.

Diese Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere Pigmente der Formel (1), eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, eines oder mehrere Pigmente der Formel (1) zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, wie sie in kosmetischen Präparaten verwendet werden, einzusetzen.

Falls gewünscht kann man die Pigmente auch in Form von oberflächenmodifizierten Pigmenten einsetzen, z. B. durch Perfluoralkylphosphat, Methylpolysiloxane, Methyl-Wasserstoff-Polysiloxane oder Chitosan modifiziert. Geeignete modifizierte Pigmente sind beispielsweise die von B. G. Hays in Am. Inkmaner, (June, 1984) 28, (Oct., 1986) 13 und (Nov., 1990) 28 beschrieben.

Ausserdem können auch feste Lösungen der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole verwendet werden, z. B. feste Lösungen, bestehend aus zwei unterschiedlichen derartigen Verbindungen, wie sie in der US-Patentschrift 4,783,540 beschrieben sind, oder feste Lösungen von Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen und Chinacridonen, wie sie in der US-Patentschrift 4,810,304 beschrieben sind, oder feste Lösungen, bestehend aus zwei unterschiedlichen Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen und Chinacridonen, wie sie in der US-Patentschrift 5,529,623 beschrieben sind.

Diese ggf. modifizierten Pigmente werden vorteilhafterweise als Pigmentpräparationen eingesetzt, in denen das Pigment bereits in dispergierter Form vorliegt. Geeignete Präparationen sind z. B. in W. Herbst, K. Hunger: Industrielle organische Pigmente, VCH Verlagsgesellschaft 1995, Seiten 92 ff beschrieben.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können z. B. in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, z. B. Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25 °C feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxo)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25 °C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle z. B. die folgende Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süssmandelöl, Avocadoöl, Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen ca. 310 und 410 °C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Glykol und Glycerin,

Rizinoate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew. % des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z. B. Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Glycerin-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist. Beispielshaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie z.B. Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie z.B. ®Grillocin (Kombination von Zinkrizinoat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie z.B. Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind

folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von ca. 280-315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von ca. 315-400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315-400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO₂, Zinkoxid oder Mica.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents"): Repellents sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind in "W. Raab und U. Kindl, "Pflegekosmetik", Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991, S.161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie z.B. Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolalminat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Sliikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;
- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden z.B. folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie z.B. Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;

- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: z.B. Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B₂, B₁₂, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie z.B. Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennnessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte: wie z.B. Geleé royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d. h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make-up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew. % der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew. % der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew. % eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie z. B. Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen etc.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel etc.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie z. B. Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen ca. 0,1 und 5 Gew. % vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein rotes Pigment der oben angegebenen Formel (I) oder (II) enthält.

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente, Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1: Man verwendet eine Lippenstift-Grundlage folgender Zusammensetzung:

| Nummer | Substanz | Menge [%] |
|--------|--------------------------|-------------|
| 1 | Cera alba | 11,4 |
| 2 | Candelillawachs | 8,1 |
| 3 | Carnaubawachs | 3,8 |
| 4 | Lunacera M | 6,0 |
| 5 | Ricinusöl | 38,8 |
| 6 | Controx KS | 0,1 |
| 7 | Aromaöl | 1,0 |
| 8 | Amerlate P | 2,5 |
| 9 | OH Ian | 1,6 |
| 10 | Isopropylpalmitat | 10,1 |
| 11 | Dow Corning 556 | 2,8 |
| 12 | Dow Corning 1401 | 3,3 |
| 13 | TiO ₂ Pigment | 2,3 |
| 14 | rotes Pigment | 8,2 |
| | | 100,0 |

Das rote Pigment ist 3,6-Di(4-chloro-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol.

Man vermischt die Substanzen 8 - 10 und dispergiert in dieser Mischung die Substanzen 13 und 14. Anschliessend wird die erhaltene Paste mehrfach über eine Dreiwalze gegeben.

In der Zwischenzeit schmilzt man die Substanzen 1 - 6, verrührt sie homogen miteinander und rührt dann die Substanzen 7, 11 und 12 ein.

Danach werden die beiden Mischungen heiss miteinander vermischt bis eine homogene Verteilung erreicht ist. Dann wird die heisse Masse in eine Lippenstiftform gegossen und abkühlen gelassen.

Man erhält Lippenstifte mit intensiver leuchtend roter Farbe von hervorragender Lichtechtheit und sehr gutem Glanz, die keinerlei Ausbluten zeigen..

Beispiel 2: Man verwendet eine Make up-Grunlage folgender Zusammensetzung:

| Nummer | Substanz | Menge [%] |
|--------|-------------------------------------|-------------|
| 1 | Cutina KD 16 | 0,80 |
| 2 | Cutina FS 45 | 1,40 |
| 3 | Lanette 16 | 1,00 |
| 4 | Arlacel 60 | 0,20 |
| 5 | Paraffinöl perl. | 8,00 |
| 6 | Isopropylstearat | 6,00 |
| 7 | Myritol 318 | 4,00 |
| 8 | Softisan 100 | 2,00 |
| 9 | Abil 100 | 0,20 |
| 10 | Controx KS | 0,05 |
| 11 | Uniphen P 23 | 1,00 |
| 12 | Talkum Pharma G | 5,00 |
| 13 | Titanweiss | 6,00 |
| 14 | rotes Pigment | 1,50 |
| 15 | entmineralisiertes H ₂ O | 56,10 |
| 16 | Propylencarbonat | 0,10 |
| 17 | Veegum ultra | 0,80 |
| 18 | Glycerin 87 % ig | 5,00 |
| 19 | Natrosol 250 HHR | 0,3 |
| 20 | TEA C, rein | 0,55 |

100,00

Das rote Pigment hat die gleiche Formel wie im Beispiel 1.

Man schmilzt die Substanzen 1 - 11 zusammen und dispergiert in dieser Mischung die Substanz 12. Dann erhitzt man die Mischung auf 75 - 80 °C.

Unabhängig davon mischt man die Substanzen 15 und 16 und dispergiert die Substanzen 17 homogen in dieser Mischung. Dann verteilt man die Substanz 19 homogen in dieser Mischung, wartet bis die Quellung nicht mehr zunimmt, rührt die Substanz 18 ein und erhitzt die gesamte Mischung auf 75 - 80 °C.

Danach gibt man die zweite Mischung unter intensivem Rühren in die erste Mischung, rührt anschliessend die Substanz 20 homogen ein und rührt die erhaltene Emulsion bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur. Danach werden die Substanzen 13 und 14 mittels Dissolver eindispersiert und das erhaltene Make up anschliessend über eine Dreiwalze gegeben.

Man erhält ein rotes Make-up mit einwandfreien Gebrauchseigenschaften und mit intensiver leuchtend roter Farbe von hervorragender Lichtechtheit.

Beispiel 3: Für einen Nagellack verwendet man folgende Substanzen:

| Nummer | Substanz | Menge [%] |
|--------|-----------------------------|-------------|
| 1 | Natriumselenit | 0,01 |
| 2 | Ethylacetat | 20,00 |
| 3 | Isobutylacetat | 26,99 |
| 4 | Isopropylalkohol | 2,00 |
| 5 | Toluol | 20,00 |
| 6 | Nitrocellulose | 17,00 |
| 7 | Saccharoseacetat-isobutyrat | 8,00 |
| 8 | Dibutylphthalat | 3,80 |
| 9 | 1,3-Butylenglykol | 0,20 |
| 10 | Pigment aus Beispiel 1 | 1,00 |

| | | |
|----|-------------------------|------|
| 11 | Stearylalkoniumhectorit | 1,00 |
|----|-------------------------|------|

100,0

Man erhält einen roten Nagellack mit sehr guten Gebrauchseigenschaften und hervorragendem Glanz. Nach Auftragen des Nagellacks, einer Wartezeit von drei Tagen und Entfernen des Nagellacks zeigt sich, dass der Nagel vollkommen ungefärbt geblieben ist.

Beispiel 4: Für eine Mascara Formulierung verwendet man folgende Substanzen:

| Nummer | Substanz | Menge [%] |
|--------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | Stearinsäure | 3,50 |
| 2 | Glycerinstearat | 6,00 |
| 3 | Bienenwachs | 7,00 |
| 4 | Propylparaben | 0,10 |
| 5 | entmineralisiertes Wasser | 38,25 |
| 6 | Methylparaben | 0,10 |
| 7 | Polyvinylpyrrolidon | 6,00 |
| 8 | Propylenglykol | 3,00 |
| 9 | Na-Carboxymethylcellulose | 0,15 |
| 10 | Pigment aus Beispiel 1 | 10,40 |
| 11 | Kaolin | 3,50 |
| 12 | Ethylacrylate/Methylacrylat (8/2) | 22,00 |
| | | <hr/> 100,0 |

Man erwärmt getrennt voneinander eine Mischung der Substanzen 1 bis 4 und 5 bis 9 bis homogene Mischungen entstehen, vereinigt dann diese und verrührt gut bis eine homogene Phase erhalten wird. Dann dispergiert man die Komponenten 10 und 11 in einem Teil dieser Phase und gibt die Dispersion dann zu dem Rest. Danach fügt man die Komponente 12 unter Rühren hinzu.

Man erhält so eine Mascara-Formulierung mit einwandfreien Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 5: Eine Mascara-Formulierung für Haare wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

| Komponente | Zusammensetzung | Menge [%] |
|------------|--|-------------|
| A | Mascara-Grundlage (Mischung aus Bienenwachs, Carnaubawachs, Stearinsäure, Ceteareth 25, PEG-2 stearat, Mineralöl, hydriertes Cocosöl und Cetylalkohol) | 15,00 |
| | Dimethicone | 1,50 |
| B | Konservierungsmittel | 0,50 |
| C | entmineralisiertes Wasser | 42,10 |
| D | Triethanolamin 85 %ig | 0,45 |
| E | Verdickermischung (Xanthan-Gummi, Hectorit, Cellulose-Gummi) | 0,45 |
| F | Pigment aus Beispiel 1 | 10,00 |
| G | Acrylat Copolymer | 30,00 |
| | | 100,0 |

Man erwärmt in einem Stahltank die Komponenten A unter langsamem Rühren auf ca. 75° C. In einem separaten Kessel löst man die Komponente B in C und gibt E so zu, dass man ein bei Raumtemperatur homogenes Gel erhält. Dann fügt man D hinzu und erhitzt auf Ca. 75° C. Unter mässigem Rühren fügt man die Mischung der Komponenten B, C, D und E zu den Komponenten A und rührt, bis das Produkt homogen ist. In einem Teil dieses Produktes dispergiert man die Komponente F mittels einer Drei-Walzen-Mühle, fügt die Komponente G unter Rühren hinzu gibt die Dispersion dann zu dem Rest des Produktes und vermischt gut.

Man erhält eine Mascara Formulierung für Haare mit guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 6: Für einen Nagellack auf Wasserbasis verwendet man folgende Substanzen:

| Nummer | Substanz | Menge [%] |
|--------|---------------------------|-------------|
| 1 | entmineralisiertes Wasser | 58,85 |
| 2 | Titandioxid | 5,60 |

| | | |
|----|---|-------|
| 3 | Pigment aus Beispiel 1 | 2,16 |
| 4 | Talcum | 5,72 |
| 5 | Kaliumcetylphosphat | 1,50 |
| 6 | Propylenglykol | 8,00 |
| 7 | Mg-Al-Silikat | 1,00 |
| 8 | Cellulose-Gummi (hochviskos) | 0,14 |
| 9 | Ester aus Saccharose und Kokosfettsäure | 0,20 |
| 10 | Methylparaben | 0,20 |
| 11 | EDTA | 0,05 |
| 12 | Propylenglycol Dicaprylat/Dicaprat | 10,00 |
| 13 | Isostearyl-Stearylstearat | 2,00 |
| 14 | Sorbitanmonolaurat | 3,0 |
| 15 | Cetylalkohol | 0,5 |
| 16 | Propylparaben | 0,10 |
| 17 | DMDM-Hydantoin | 0,18 |

 100,0

Man erhält einen roten Nagellack mit sehr guten Gebrauchseigenschaften und hervorragendem Glanz. Nach Auftragen des Nagellacks, einer Wartezeit von drei Tagen und Entfernen des Nagellacks zeigt sich, dass der Nagel vollkommen ungefärbt geblieben ist.

Beispiel 7: Analog zu Beispiel 1 fertigt man eine Wasser-in-Öl Lippenstift-Emulsion folgender Zusammensetzung an:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|----------------------------------|----------|
| Mineralöl | 20.00 |
| Glycerin bis(2-heptylundecanoat) | 20.00 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 9.20 |
| Polyethylen Wachs | 7.00 |
| Candelilla Wachs | 7.00 |
| Ceresin Wachs | 4.00 |
| Wasser | 3.00 |
| Glycerin | 2.00 |

| | |
|--|------|
| Carnauba Wachs | 1.00 |
| Rizinusöl | 1.00 |
| Magnesium-Aluminium Silikat | 0.15 |
| Benzyl dimethylstearyl ammoniumchlorid | 0.05 |
| Hydriertes Lecithin | 0.05 |

Beispiel 8: Analog zu Beispiel 1 fertigt man eine Öl-in-Wasser Lippenstift Emulsion folgender Zusammensetzung an:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---|----------|
| Glycerin tri-2-ethylhexanoat | 31.80 |
| Jojobaöl | 20.00 |
| Ceresin Wachs | 10.00 |
| Rizinusöl | 10.00 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 10.00 |
| Lanolinöl | 5.00 |
| Wasser | 5.00 |
| Mikrokristallines Wachs | 3.00 |
| Carnauba Wachs | 2.00 |
| Oberflächenaktive Stoffe auf der Basis von Alkylethern | 2.00 |
| Glycerin | 1.00 |
| Polyvinylalkohol | 0.20 |

Beispiel 9: Analog zu Beispiel 1 fertigt man einen nicht-fettigen Lippenstift folgender Zusammensetzung an:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---------------------------------|----------|
| Weisses Bienenwachs | 20.0 |
| Ozokerit | 10.0 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 9.0 |
| Wasserfreies Lanolin | 5.0 |

| | |
|---------------------------|--------|
| Propylenglycol Recinoleat | 4.0 |
| Flüssiges Paraffin | 3.0 |
| Isopropylmyristat | 3.0 |
| Carnauba Wachs | 2.5 |
| Cetylalkohol | 2.0 |
| CI Pigment Blue 15 | 1.0 |
| Castor Oil | to 100 |

Beispiel 10: Analog zu Beispiel 1 fertigt man einen transfer-resistenten Lippenstift folgender Zusammensetzung an:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|--|----------|
| Cyclomethicon | 41.70 |
| Isodecan | 10.00 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 8.00 |
| Synthetisches Wachs | 6.00 |
| Isostearyltrimethylpropan-siloxysilikat | 5.00 |
| Cetylstearat/acetyliertes Lanolin, 90:10 | 5.00 |
| Ceresin | 4.00 |
| Paraffin | 3.00 |
| Titaniumdioxid | 2.00 |
| Methylparaben | 0.30 |
| Propylparaben | 0.10 |

Beispiel 11: Eine wasserfeste Lidschatten-Creme mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---|----------|
| Acrylsäure/Butylacrylat/methylmethacrylat-Copolymer, 30% Emulsion | 10.00 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 10.00 |
| Mineralöl | 8.50 |

| | |
|-------------------------------|------|
| Glycerin | 5.50 |
| Mikrokristallines Wachs | 3.00 |
| Stearinsäure | 3.00 |
| Ultramarin-Blau | 2.00 |
| Sorbitanmonostearat | 1.50 |
| TEA | 1.50 |
| Lanolin | 1.00 |
| Methyl-hydroxypropylcellulose | 0.50 |
| Konservierungsmittel | qs |

Beispiel 12: Eine wasserfestes Lidschatten-Gel mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---------------------------------|----------|
| Propylenglykol | 5.00 |
| Sucrodistearat | 3.00 |
| Isopropylpalmitat | 3.00 |
| Mineralöl | 3.00 |
| Lanolinöl | 2.00 |
| Synthetischer Hectorit | 2.00 |
| Di-Na-EDTA | 0.02 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 1.00 |
| CI Pigment Blue 15 | 0.50 |
| Konservierungsmittel | qs |
| Wasser | to 100 |

Beispiel 13: Eine Wasser-in-Öl Mascara mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|-------------------------|----------|
| Polyisobutylen | 57.60 |
| Mikrokristallines Wachs | 20.00 |

| | |
|---------------------------------|-------|
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 10.00 |
| Carnauba Wachs | 7.00 |
| Bentonit | 3.00 |
| Bienenwachs | 2.00 |
| Lanolin | 0.40 |

Beispiel 14: Ein Make-up Stick mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---------------------------------|----------|
| Mineralöl und Lanolinalkohol | 22.50 |
| Laneth-5 | 15.00 |
| Titaniumdioxid | 11.00 |
| Cetylalkohol | 5.00 |
| Carnauba-Wachs | 4.50 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 4.00 |
| Gelbes Eisenoxid | 4.00 |
| Candilla-Wachs | 0.50 |
| Parfum und konservierungsmittel | qs |
| Oleylalkohol | to 100 |

Beispiel 15: Ein Rouge (Pulver) mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---------------------------------|----------|
| Talkum | 58 |
| Zinkstearat | 15 |
| Reis-Stärke | 15 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 12 |
| Parfum | q.s. |

Beispiel 16: Eine Foundation Creme mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|---------------------------------|----------|
| Titandioxid | 12.79 |
| Oleylalkohol | 4.57 |
| Glycerinstearat | 3.65 |
| Propylenglycol | 3.65 |
| Stearinsäure | 1.83 |
| Magnesium-aluminiumsilikat | 0.91 |
| Triethanolamin 99% | 0.91 |
| CI Iron Oxide Yellow | 0.64 |
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 0.42 |
| CI Pigment Brown 6 | 0.37 |
| Carboxymethylcellulose | 0.10 |
| Wasser | to 100 |

Beispiel 17: Analog zu Beispiel 5 fertigt man eine Haar Mascara folgender Zusammensetzung an:

| Inhaltsstoffe | (Gew. %) |
|--|----------|
| Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 | 12.00 |
| Weisses Bienenwachs | 6.50 |
| Propylenglycol | 6.00 |
| Carnauba-Wachs | 4.25 |
| Cetearylalcohol und Dicetylphosphat and ceteth-10 phosphat (Crodafos CES) | 4.00 |
| PVP/hydrolysiertes Weizenprotein-Copolymer | 4.00 |
| Steareth-10 | 1.00 |
| Stearyl alcohol | 1.00 |
| PVP | 1.00 |
| Steareth-2 | 0.50 |

| | |
|----------------------|--------|
| Laneth-5 | 0.50 |
| Kaliumhydroxid | 0.24 |
| Hydroxyethylcellulos | 0.10 |
| Di-Na-EDTA | 0.10 |
| Konservierungsmittel | qs |
| Wasser | to 100 |

Beispiele 18 bis 25: Anstelle der in den Beispielen 1 bis 17 verwendeten Pigmente kann man auch äquivalente Mengen der folgenden Pigmente in den in diesen Beispielen beschriebenen kosmetischen Präparaten einsetzen.

| Beispiel | Pigment |
|----------|--|
| 18 | 3,6-Diphenyl-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 19 | 3,6-Di(4-chlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 20 | 3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 21 | 3,6-Di(3-cyan-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 22 | 3,6-Di(4-cyan-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 23 | 3,6-Di(biphenyl-1-yl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 24 | 3,6-Di(4-methyl-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |
| 25 | 3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, |

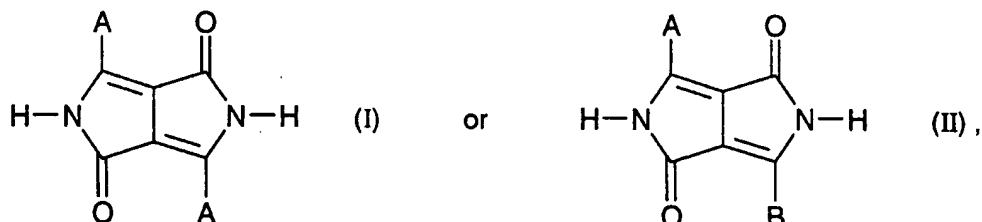
Patentansprüche

1. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,

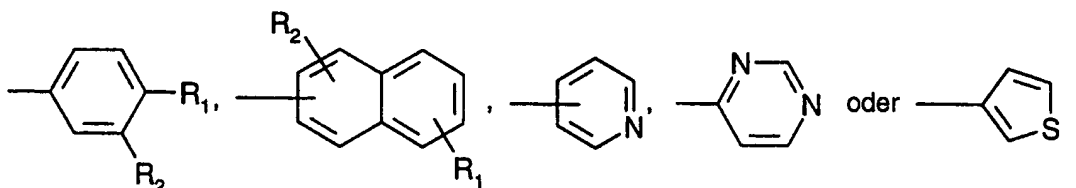
a) 0,0001 - 20 % eines roten Pigmentes aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, das nicht in Form der in EP-A-0 408 498 beschriebenen Plättchen vorliegt, und

b) 80 - 99,99 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.

2. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das sie ein Pigment der Formel (I) oder (II)

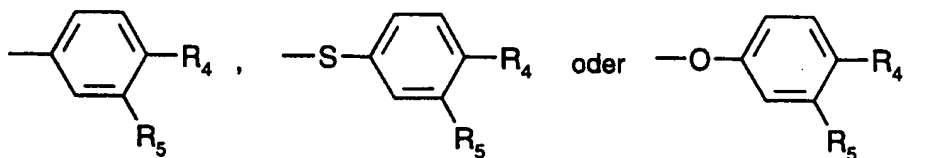


enthalten, worin A und B unabhängig voneinander je eine Gruppe der Formel



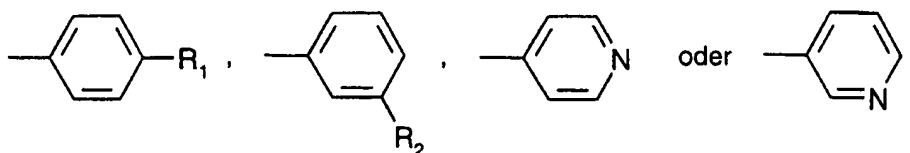
bedeuten, wobei

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅alkyl, -O-C₁-C₅alkyl, -S-C₁-C₅alkyl, -N(R₃)-C₁-C₅alkyl, -CF₃, -CN oder eine Gruppe der Formel



R₃ Wasserstoff oder C₁-C₅alkyl und R₄ und R₅ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅alkyl, -O-C₁-C₅alkyl, -S-C₁-C₅alkyl oder -CN bedeuten.

3. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 2, bei denen die beiden Substituenten A identisch sind und eine Gruppe der Formel



bedeuten, worin R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyan, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl und R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl, oder Cyan bedeuten.

4. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pigment 3,6-Diphenyl-, 3,6-Di(4-chlor-phenyl)-, 3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)-, 3,6-Di(3-cyan-phenyl)-, 3,6-Di(4-cyan-phenyl)-, 3,6-Di(biphenyl-1-yl)-, 3,6-Di(4-methyl-phenyl)- oder 3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol enthalten.

5. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pigment 3,6-Di(4-chloro-phenyl)- oder 3,6-Di(biphenyl-1-yl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol enthalten.

6. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates, vorhanden ist.

7. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Stiftes vorliegen, der bis zu 99,9999 Gew.-% an Fettkörpern enthält.

8. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer wasserfreien oder wässrigen Salbe oder Creme vorliegen.

9. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer Wasser-in-Öl Emulsion oder in Form einer Öl-in-Wasser Emulsion vorliegen, die 1 bis 98,8 Gew. % der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew. % der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew. % eines Emulgiermittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, enthält.

10. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Puders vorliegen und einen anorganischen oder organischen Füllstoff, wie Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffe wie Bindemittel oder Farbstoffe enthalten.
11. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Nagellacks vorliegen und in einer Lackgrundlage 0,1 bis 5 Gew.-% des Pigmentes enthalten.
12. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Shampoos, einer Creme oder eines Gels zum Färben von Haaren vorliegen, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind und ein Pigment der Formel (I) oder (II) enthalten.
13. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich übliche kosmetische Bestandteile enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel und UV-Filter.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/00 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 408 498 B (CIBA-GEIGY AG) 16 January 1991 (1991-01-16) claim 5; examples 1,2,5,6,8 ---- | 1-13 |
| A | EP 0 094 911 A (CIBA-GEIGY AG) 23 November 1983 (1983-11-23) cited in the application the whole document ---- | |
| A | FR 2 687 162 A (MERCK PATENT GMBH) 13 August 1993 (1993-08-13) page 2, line 29; claim 9 ---- | |
| A | EP 0 787 730 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 6 August 1997 (1997-08-06) ---- | |
| A | EP 0 787 731 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 6 August 1997 (1997-08-06) ---- | |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2000

Date of mailing of the international search report

17/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09243

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | EP 0 811 625 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10 December 1997 (1997-12-10) --- | |
| A | US 5 786 487 A (SHIVAKUMAR B. HENDI) 28 July 1998 (1998-07-28) ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09243

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 408498 | B | 16-01-1991 | DE 59007114 D | 20-10-1994 |
| | | | EP 0408498 A | 16-01-1991 |
| | | | JP 2842935 B | 06-01-1999 |
| | | | JP 3052966 A | 07-03-1991 |
| | | | US RE35009 E | 01-08-1995 |
| | | | US 5095122 A | 10-03-1992 |
| EP 94911 | A | 23-11-1983 | AT 22104 T | 15-09-1986 |
| | | | AU 568298 B | 24-12-1987 |
| | | | AU 1444783 A | 24-11-1983 |
| | | | BR 8302570 A | 17-01-1984 |
| | | | CA 1236105 A | 03-05-1988 |
| | | | CS 236794 B | 15-05-1985 |
| | | | DD 209832 A | 23-05-1984 |
| | | | DK 217683 A, B, | 18-11-1983 |
| | | | ES 522447 D | 01-08-1984 |
| | | | ES 8406482 A | 01-11-1984 |
| | | | HU 190489 B | 29-09-1986 |
| | | | JP 1746176 C | 25-03-1993 |
| | | | JP 4025273 B | 30-04-1992 |
| | | | JP 58210084 A | 07-12-1983 |
| | | | PL 242009 A | 13-08-1984 |
| | | | SU 1225489 A | 15-04-1986 |
| | | | US 4579949 A | 01-04-1986 |
| | | | ZA 8303468 A | 29-02-1984 |
| FR 2687162 | A | 13-08-1993 | DE 4302411 A | 12-08-1993 |
| | | | FI 930511 A | 08-08-1993 |
| | | | JP 5279594 A | 26-10-1993 |
| | | | US 5344486 A | 06-09-1994 |
| EP 787730 | A | 06-08-1997 | CA 2196139 A | 31-07-1997 |
| | | | CN 1165824 A | 26-11-1997 |
| | | | JP 9323993 A | 16-12-1997 |
| | | | US 5750723 A | 12-05-1998 |
| EP 787731 | A | 06-08-1997 | CA 2196137 A | 31-07-1997 |
| | | | CN 1165823 A | 26-11-1997 |
| | | | JP 9323992 A | 16-12-1997 |
| | | | US 5847156 A | 08-12-1998 |
| EP 811625 | A | 10-12-1997 | BR 9703467 A | 06-10-1998 |
| | | | CA 2206756 A | 05-12-1997 |
| | | | CN 1171402 A | 28-01-1998 |
| | | | JP 10081687 A | 31-03-1998 |
| | | | US 5919945 A | 06-07-1999 |
| | | | US 5840907 A | 24-11-1998 |
| | | | US 5786487 A | 28-07-1998 |
| | | | US 5785750 A | 28-07-1998 |
| US 5786487 | A | 28-07-1998 | BR 9703467 A | 06-10-1998 |
| | | | CA 2206756 A | 05-12-1997 |
| | | | CN 1171402 A | 28-01-1998 |
| | | | EP 0811625 A | 10-12-1997 |
| | | | JP 10081687 A | 31-03-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International. .ktenzeichen

PCT/EP 99/09243

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/00 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 408 498 B (CIBA-GEIGY AG) 16. Januar 1991 (1991-01-16) Anspruch 5; Beispiele 1,2,5,6,8 --- | 1-13 |
| A | EP 0 094 911 A (CIBA-GEIGY AG) 23. November 1983 (1983-11-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | |
| A | FR 2 687 162 A (MERCK PATENT GMBH) 13. August 1993 (1993-08-13) Seite 2, Zeile 29; Anspruch 9 --- | |
| A | EP 0 787 730 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 6. August 1997 (1997-08-06) --- | |
| A | EP 0 787 731 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 6. August 1997 (1997-08-06) --- | |
| | --- -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International. .ktenzeichen

PCT/EP 99/09243

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | EP 0 811 625 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) ---- | |
| A | US 5 786 487 A (SHIVAKUMAR B. HENDI) 28. Juli 1998 (1998-07-28) ----- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 99/09243

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 408498 B | 16-01-1991 | DE 59007114 D | 20-10-1994 |
| | | EP 0408498 A | 16-01-1991 |
| | | JP 2842935 B | 06-01-1999 |
| | | JP 3052966 A | 07-03-1991 |
| | | US RE35009 E | 01-08-1995 |
| | | US 5095122 A | 10-03-1992 |
| EP 94911 A | 23-11-1983 | AT 22104 T | 15-09-1986 |
| | | AU 568298 B | 24-12-1987 |
| | | AU 1444783 A | 24-11-1983 |
| | | BR 8302570 A | 17-01-1984 |
| | | CA 1236105 A | 03-05-1988 |
| | | CS 236794 B | 15-05-1985 |
| | | DD 209832 A | 23-05-1984 |
| | | DK 217683 A, B, | 18-11-1983 |
| | | ES 522447 D | 01-08-1984 |
| | | ES 8406482 A | 01-11-1984 |
| | | HU 190489 B | 29-09-1986 |
| | | JP 1746176 C | 25-03-1993 |
| | | JP 4025273 B | 30-04-1992 |
| | | JP 58210084 A | 07-12-1983 |
| | | PL 242009 A | 13-08-1984 |
| | | SU 1225489 A | 15-04-1986 |
| | | US 4579949 A | 01-04-1986 |
| | | ZA 8303468 A | 29-02-1984 |
| FR 2687162 A | 13-08-1993 | DE 4302411 A | 12-08-1993 |
| | | FI 930511 A | 08-08-1993 |
| | | JP 5279594 A | 26-10-1993 |
| | | US 5344486 A | 06-09-1994 |
| EP 787730 A | 06-08-1997 | CA 2196139 A | 31-07-1997 |
| | | CN 1165824 A | 26-11-1997 |
| | | JP 9323993 A | 16-12-1997 |
| | | US 5750723 A | 12-05-1998 |
| EP 787731 A | 06-08-1997 | CA 2196137 A | 31-07-1997 |
| | | CN 1165823 A | 26-11-1997 |
| | | JP 9323992 A | 16-12-1997 |
| | | US 5847156 A | 08-12-1998 |
| EP 811625 A | 10-12-1997 | BR 9703467 A | 06-10-1998 |
| | | CA 2206756 A | 05-12-1997 |
| | | CN 1171402 A | 28-01-1998 |
| | | JP 10081687 A | 31-03-1998 |
| | | US 5919945 A | 06-07-1999 |
| | | US 5840907 A | 24-11-1998 |
| | | US 5786487 A | 28-07-1998 |
| | | US 5785750 A | 28-07-1998 |
| US 5786487 A | 28-07-1998 | BR 9703467 A | 06-10-1998 |
| | | CA 2206756 A | 05-12-1997 |
| | | CN 1171402 A | 28-01-1998 |
| | | EP 0811625 A | 10-12-1997 |
| | | JP 10081687 A | 31-03-1998 |